



TITLE:

Ring-Expansion Cationic Polymerization : A
New Precision Polymerization for Cyclic
Polymers(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hajime, Kammiyada

CITATION:

Hajime, Kammiyada. Ring-Expansion Cationic Polymerization : A New Precision
Polymerization for Cyclic Polymers. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20403>

RIGHT:

許諾条件により本文は2017-06-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	上宮田 源
論文題目	Ring-Expansion Cationic Polymerization: A New Precision Polymerization for Cyclic Polymers (環拡大カチオン重合：環状高分子合成のための新規精密重合)		
(論文内容の要旨)			
<p>環状高分子は末端を持たない高分子であり、直鎖状高分子と比較してコンパクトな構造を有し、密度が高く、絡み合いが小さいなどの特徴がある。その特異な形態は、長年高分子物理学者の興味の対象であったが、その合成手法には多くの課題があった。古典的には、直鎖高分子の両末端を高希釈化で反応させて合成されてきたが、この方法は非効率で分子量に限界があった。一方、環状開始剤を拡大させて重合させる「環拡大重合」は効率的に環状高分子を得る手法として注目されたが、環状モノマーを用いる開環重合系の例が多く、非環状モノマーであるビニル化合物の付加重合系ではほとんど例が無かった。付加重合で環拡大重合が実現できれば、幅広い分野で用いられるビニルポリマーの末端に依存しない振る舞いや集合挙動の解明、さらに材料としての新たな展開が期待される。</p> <p>本論文は、付加重合の一種であるカチオン重合において、はじめて環拡大重合を実現した研究であり、緒論と本論 2 編 6 章で構成され、環拡大カチオン重合の設計指針、重合機構の解明、適用モノマー種の探索、さらに環状鎖特有の物性について、包括的にまとめられている。</p> <p>緒論では、環状高分子および環拡大重合について概説し、新規環拡大重合を実現するための要件を述べるとともに研究目的を明確にし、ついで本論文の構成と概要を述べている。</p> <p>第 1 編（第 1 章―第 3 章）では、ビニルエーテル類の環拡大カチオン重合を進行させる重合条件や精製高分子の環状構造同定法の基盤を確立した。</p> <p>第 1 章では、ビニルエーテルとカルボン酸の付加体であるヘミアセタールエステル（HAE）結合に着目し、HAE 結合を環状に設計して開始剤として利用し、触媒のルイス酸として四臭化スズで活性することで、ビニルエーテルの環拡大カチオン重合の初報を報告している。重合中に HAE 結合が交換反応を起こすことで環状高分子同士が融合する「環融合」が発生し、生成ポリマーは分子量分布が広がったが、絶対分子量測定、ヘミアセタールエステル結合の定量性およびヘミアセタールエステル結合の加水分解後の排除体積の増加により環状構造を確認した。</p> <p>第 2 章では、環拡大カチオン重合においてルイス酸、溶媒、重合温度、試薬濃度等の重合条件が重合挙動に与える影響を調べた。環状構造を保ちながらビニルエーテルの重合を進行させるためには、ルイス酸として適度な親酸素性を持ち、溶媒として適度な極性と低い重合温度が重要であることが分かった。さらに、本重合は本質的にはリビング性が高いことが示され、本重合条件においては、高分子量体の合成および環状ブロック共重合体の合成も可能であった。</p> <p>第 3 章では、用いる環状 HAE 結合の化学構造が重合に与える影響を議論した。6 員環 HAE と 7 員環 HAE、そして非環状の HAE を用い同一条件下でビニルエーテルのカチオン重合で比較したところ、7 員環 HAE に含まれる強い環歪が開始反応を促進する一方、6 員環は構造が安定であり開始反応が遅く、環拡大成長反応の他に副反応を誘発してしまうことがわかった。さらに、7 員環 HAE のみを四臭化スズで活性化すると、</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	上宮田 源
<p>オリゴマー化が進行したことから，7員環 HAE の歪は単独で開環重合による環拡大重合を実現するほど強いことを明らかにした。</p> <p>第2編（第4章－第6章）では環状高分子に対する多様な官能基の導入，環状高分子誘導体の構築，分子量と分子量分布の制御を行った。さらに，本環拡大重合で分子量，分子量分布や官能基が制御出来ることを活かし，環状構造に基づく物理的特性を直鎖と比較することで明らかにした。</p> <p>第4章では，環拡大カチオン重合に適応可能なビニルエーテルを検討した。環状高分子鎖の官能基に加え，環状高分子を基盤とした誘導体へと展開を図った。カチオン重合性の異なる種々アルキル基を有するビニルエーテルでも，環拡大成長反応が進行することを明らかにした。さらに，ビニルエーテルの設計拡張性を利用し，ビニルエーテルにリビングラジカル重合の開始点として機能するハロエステル基を導入して環拡大重合を行い，次いでリビングラジカル重合により高分子鎖を生やすことにより，環状グラフト共重合体の構築が可能であった。加えて，環融合を起こした環状ポリマーを二官能性ビニルエーテルで架橋を進行させると，環状高分子をベースとしたゲルが構築可能であることを明らかにした。</p> <p>第5章では，分子量と分子量分布の制御を志向した。広い分子量分布の原因となっている「環融合」すなわち「分子間」の対アニオンの交換反応は「分子内」のものと平衡状態にあることに着目し，ルイス酸による HAE 結合の活性化を保った状態で希釈することで「分子内」に切り替えると，分子量と分子量分布の規制された環状高分子の合成できることを見出した。本手法は高分子量体にも適用可能であり，加えてブロック共重合後に希釈することでほぼ選択的に環状ジブロック共重合体の合成が可能であることがわかった。</p> <p>第6章では，環状および非環状に設計した HAE 結合から，それぞれ環状ポリビニルエーテルと対応する直鎖ポリマーをそれぞれ合成し比較することで，環状鎖と直鎖の物理的特性（バルクでのガラス転移温度の分子量依存性，並びに溶液中の溶解性と感温性挙動）の差を明らかにした。バルクでのガラス転移温度（T_g）は，直鎖状高分子は末端の運動性が高く自由体積が大きくなるため，分子量が低下するにつれて T_g が顕著に小さくなったが，環状高分子は末端が存在しないため，分子量に対する T_g の現象は微小であった。一方，有機溶媒中では，環状高分子が直鎖状高分子と比較して溶媒和に参加可能な溶媒分子の数が少なくなることから，曇点や上限臨界溶解温度が小さくなることが分かった。さらに感温性については，環状高分子は直鎖状高分子と比較し絡み合いが小さくなることから，凝集が協調的に進行せず緩慢な感温性を示すことを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は環状高分子の新規精密合成法である環拡大カチオン重合の開発と、それを基盤とした環状高分子鎖の構築、さらに合成した環状高分子鎖に特徴的な物理的性質についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ビニルエーテルとカルボン酸の付加体に対応する HAE 結合が組み込まれた環状分子を独自に設計・合成した。この分子を開始剤とし、四臭化スズをルイス酸として組み合わせると、ビニルエーテルの環拡大成長反応が選択的に進行し、環拡大カチオン重合を実現することに成功した。ここでは、開始剤として環歪が重要で、7員環 HAE が適切な歪をもつことを見出した。
2. 環拡大カチオン重合では、種々ビニルエーテル誘導体をモノマーとして用いることが可能であり、反応性にかかわらず環状構造を保持し環状高分子を与えることを見出し、剛直性や溶媒に対する溶解性が異なる種々の環状高分子を簡便に合成可能とした。また、環状ポリビニルエーテルにリビングラジカル重合の開始点であるハロエステルをあらかじめ導入し、リビングラジカル重合を組み合わせることで環状グラフト共重合体を簡便に合成する手法を確立した。
3. 本環拡大重合で得られるポリマーの構造、モデル反応などの解析から、分子量分布が広がる原因を明らかにし、モノマーが消費された後に、重合溶液を希釈するという簡便な手法で分子量分布の狭い環状高分子を合成することに成功した。この手法はブロック共重合にも展開可能であり、環状ジブロック共重合体の精密合成が可能になった。
4. 環状高分子の精密合成が可能になったので、同じ分子量の直鎖状高分子を別途合成し、比較することで、環状形態が物性に及ぼす影響を調べた。まず、環状高分子は末端がなく自由体積が小さいことから、直鎖状高分子と異なり、ガラス転移温度の分子量依存性がほとんど見られなかった。さらに、溶液中での上限臨界溶解温度型の感温性を示す高分子について、環状になると直鎖に比べて緩慢な感温性を示すことを明らかにした。

以上、本論文は前例の無かった環拡大カチオン重合を開発し、環状高分子を基盤とした高分子鎖構築の展開に加え環状高分子に特有の物理的性質に関する研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年2月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。